

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-169585

(43)Date of publication of application : 20.06.2000

(51)Int.Cl.

C08G 77/12

C01B 33/00

C08G 77/38

(21)Application number : 10-347354

(71)Applicant : DOW CORNING ASIA LTD

(22)Date of filing : 07.12.1998

(72)Inventor : LESLEY R CARPENTER II  
SUDO MICHITAKA  
ZANK GREGG ALAN(54) HYDROGENSILSESQUIOXANE RESIN AND PRODUCTION OF MODIFIED  
HYDROGENSILSESQUIOXANE RESIN

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for very easily producing a hydrogensilsesquioxane resin soluble in a solvent without gelling, and further more a process for producing a chemically stable hydrogensilsesquioxane resin.

SOLUTION: In a mixture containing at least an oxygen-containing organic solvent selected from a ketone, an ether and an ester and water, the hydrolytic condensation of trichlorosilane ( $\text{HSiCl}_3$ ) is effected in such a manner that the amount of water added is not less than 12 mol per mol trichlorosilane to produce a hydrogensilsesquioxane resin. The silanol of the resin thus obtained is capped with  $\text{R}_3\text{SiO}_0.5$  to produce a modified hydrogensilsesquioxane resin represented by the formula:  $(\text{HSiO}_{1.5})_x(\text{R}_3\text{SiO}_{0.5})$  (wherein R is each independently a methyl group, a vinyl group or a hydrogen atom; and x is a number of not smaller than 0.7 to not greater than 0.99).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

JP2000-169585A

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

**[Claim(s)]**

**[Claim 1]** The manufacture approach of the hydrogen silsesquioxane resin which performs hydrolysis condensation of trichlorosilane ( $\text{HSiCl}_3$ ) and makes the amount in which said water exists in this case 12 mols or more to the amount of one mol in which said trichlorosilane exists by 2 phase system which consists of an organic solvent which contains an oxygenated organic solvent at least, and water.

**[Claim 2]** The manufacture approach of the denatured hydrogen silsesquioxane resin shown by the following formula (2) which manufactures hydrogen silsesquioxane resin by the approach according to claim 1, adds the chlorosilane further shown in this resin by the following formula (1), and performs hydrolysis condensation.

$\text{R}_3\text{SiCl}$  (1)

$(\text{HSiO}_{1.5})_x (\text{R}_3\text{SiO}_{0.5})_{1-x}$  (2)

(R is a methyl group, a vinyl group, or a hydrogen atom independently here, respectively, and x is or more 0.7 0.99 or less number) .

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach that hydrogen silsesquioxane resin can be manufactured by high yield, without adding strong acid, such as a sulfuric acid and a hydrochloric acid. Moreover, the manufacture approach of hydrogen silsesquioxane resin that chemical stability was excellent is offered.

[0002]

[Description of the Prior Art] You may set hydrolyzing trichlorosilane and manufacturing hydrogen silsesquioxane resin to this technical field, and it is known. In this case, since there was an inclination which a hydrolysis product gels by HCl which carries out a byproduction in the above-mentioned hydrolysis, it was not easy not to gel but to obtain a meltable condensation polymerization object to a solvent.

[0003] By dissolving trichlorosilane in the solvent beforehand saturated in water, considering as a solution, and carrying out bubbling of the inert gas which accompanies a steam to this solution, JP,60-86017,A is made to carry out hydrolysis condensation of the trichlorosilane, and the method of manufacturing poly dihydrogen silsesquioxane is indicated. The air bubbles of hydrogen are generated in the interface of the organic layer and water layer which dissolve and contain trichlorosilane and water when this approach makes the phase of water other than the phase of a solvent, and it is indicated that the obtained condensation polymerization object is devised so that much water may not be added from the water saturated in the solvent during the condensation polymerization reaction, since it gels and becomes insoluble at a solvent. However, this approach needs complicated processing.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention offers the approach of not gelling but manufacturing the hydrogen silsesquioxane resin of fusibility to a solvent very plainly.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention makes a summary the manufacture approach of the hydrogen silsesquioxane resin which performs hydrolysis condensation of trichlorosilane ( $\text{HSiCl}_3$ ) and makes the amount in which said water exists in this case 12 mols or more to the amount of one mol in which trichlorosilane exists by 2 phase system which consists of an organic solvent which contains an oxygenated organic solvent at least, and water.

[0006] said hydrogen silsesquioxane resin -- the aforementioned \*\* -- 2 phase system which consists of an organic solvent which contains an oxygenated organic solvent at least, and \*\* water --  $\text{HSiCl}_3$  It is obtained by the hydrolysis reaction and the condensation reaction of the hydrolysis product which this generates, and has a lot of silanol groups. This hydrogen

silsesquioxane resin is obtained as a solution which dissolved into the organic solvent of the aforementioned \*\*.

[0007] Trichlorosilane ( $\text{HSiCl}_3$ ) is hydrolyzed by 2 phase system which consists of an organic solvent which contains an oxygenated organic solvent at least, and water, and in order to hydrolyze as 12 mols or more to the amount of one mol in which said trichlorosilane exists the amount in which said water exists in this case, generally the organic solvent, water, and trichlorosilane which contain an oxygenated organic solvent in a reactor at least are added. Under the present circumstances, it hydrolyzes as 12 mols or more to the amount of one mol in which said trichlorosilane exists the amount to which water exists in a reactor in the middle of addition as well as the time of termination of addition. Especially although it is desirable to fill the relation of the abundance of said water and trichlorosilane during addition as for the sequence of addition of each of said component, it is not necessarily limited. 2 phase system which consists of an organic solvent which most generally contains an oxygenated organic solvent at least, and water is made to exist in a reactor, and the trichlorosilane which is not dissolved or dissolved in the organic solvent which contains an oxygenated organic solvent in this system at least is added. In addition, there are an approach of adding water first and adding the trichlorosilane dissolved in the organic solvent which contains an oxygenated organic solvent at least after that, the approach of adding to coincidence water and the trichlorosilane which dissolved the oxygenated organic solvent in the organic solvent included at least, etc.

[0008] In the approach of manufacturing hydrogen silsesquioxane resin by hydrolysis of trichlorosilane, and the condensation reaction following it, the unreacted radical which the reaction condition and hydrolysis product at the time of hydrolyzing trichlorosilane have needed to be managed carefully. That is, generating of the gel object produced by rapid reaction advance needed to be inhibited. As a main factor which causes such a rapid reaction advance, existence of the hydrochloric acid generated by hydrolysis of trichlorosilane is mentioned. This hydrochloric acid has the inclination to which the reaction of the unreacted radicals to which a hydrolysis product has trichlorosilane in the production process of the hydrogen silsesquioxane resin used as a raw material is urged, and especially, with advance of hydrolysis, when the hydrochloric-acid concentration in the system of reaction rises, this inclination is promoted.

[0009] For example, in the approach of making a trichlorosilane solution (a solvent being an organic solvent) adding water gradually, fundamentally, when water reacts with the trichlorosilane of an excessive amount, the most is consumed. For this reason, the generated hydrochloric acid is rapidly high-concentration-ized to water. Such a high concentration hydrochloric acid serves as fusibility to an organic solvent which is represented by MIBK, and the migration phenomenon to an organic phase produces it from the aqueous phase of a hydrochloric acid also in this system of reaction.

[0010] On the other hand, the hydrogen silsesquioxane produced by hydrolysis by the aqueous phase is flowing into the organic phase, and these contain many unreacted silanol groups. In order to urge the condensation reaction of these unreacted radicals, as a result of causing the rapid condensation reaction of a silanol group after all, a gel object will generate the hydrochloric acid which moved to the organic phase. In this way, high concentration-ization of the hydrochloric acid by hydrolysis by the aqueous phase will affect the whole production process of hydrogen silsesquioxane resin. In this system of reaction, as point \*\*, since the water added is consumed, the system of reaction usually presents the plane 1 which consists only of an organic phase.

[0011] In the production process of the hydrogen silsesquioxane resin in such a plane 1 system,

it ranks with management of the addition frequency of water, or reaction temperature, and removal of a hydrochloric acid serves as an important problem.

[0012] This invention is inhibiting migration to the organic phase of a hydrochloric acid by making the water of the amount of extent which can prevent that the hydrochloric acid generated from the trichlorosilane supplied to the \*\* system of reaction as an approach of preventing the gel object generation promoted with the hydrochloric acid generated by hydrolysis high-concentration-izes, and serves as fusibility at an organic solvent exist in the system of reaction from the beginning.;

\*\* The amount of the water which can prevent that the hydrochloric acid generated from the trichlorosilane supplied to the system of reaction high-concentration-izes, and serves as fusibility at an organic solvent is 12 mols or more to one mol of trichlorosilanes.;

It succeeds in making easy management of the reaction condition in the production process of with, \*\*, and hydrogen silsesquioxane resin.

[0013] Since the hydrochloric acid which said hydrochloric acid generates by hydrolysis by making the water of only the amount which can prevent becoming the high concentration of extent used as fusibility exist in an organic solvent in the system of reaction from the beginning at least is diluted bywater and high concentration-ization is inhibited, migration to the organic phase of a hydrochloric acid and generation of the gel object in the organic phase accompanying it are prevented.

[0014] If the production process of hydrogen silsesquioxane resin serves as the description with remarkable also in appearance being carried out by 2 phase system of the aqueous phase and an organic phase and it puts in another way in this invention in order to make a lot of water exist in this appearance in a system from the beginning Performing hydrolysis of trichlorosilane and the condensation reaction following it in 2 phase system (however, amount which does not make the hydrochloric acid which generates the amount of water by hydrolysis the high concentration of extent which serves as fusibility to an organic solvent at least) of the aqueous phase and an organic phase can call it the description on the configuration of this invention.

[0015] In this invention, by using 12 mols or more of amounts of  $H_2O$  to  $HSiCl_3$  1 mol, the concentration of  $HCl$  which carries out a byproduction is lowered and it succeeds in this inhibiting gelation of a hydrolysis product. It is suitable for the addition of  $H_2O$  that 15 mols or more 20 mols or more are 25 mols or more much more preferably still more preferably to  $HSiCl_3$  1 mol more preferably than the effectiveness top which controls said gelation. Although there is especially no upper limit of the addition of  $H_2O$ , 50 mols or less 100 mols or less are practically recommended more preferably to  $HSiCl_3$  1 mol.

[0016] The temperature of the reaction of the hydrolysis condensation in this invention has 5 degrees C or more desirable 25 degrees or less. Since a reaction will advance rapidly if higher [ on the other hand ] preferably in respect of practicality than this temperature, since a reaction cannot advance easily if lower than this temperature, it is not desirable.

[0017] An oxygenated organic solvent is used in this invention. This is effective in carrying out hydrogen bond to the silanol group which the intermediate product of the hydrogen silsesquioxane resin produced by the reaction of the above-mentioned hydrolysis condensation and hydrogen silsesquioxane resin have, stabilizing these things, and preventing gelation. As this oxygenated organic solvent, it is desirable to use at least one of ketone solvent, an ether system solvent, and the ester solvent. As an example of ketone solvent, diethylether and a tetrahydrofuran can be mentioned as an example of an ether system solvent, and ethyl acetate and butyl acetate can be mentioned for methyl isobutyl ketone, a methyl ethyl ketone, and an

acetone as an example of ester solvent. The mixture containing the water and the oxygenated organic solvent in this invention is  $\text{HSiCl}_3$ . Unless an effect of the invention is affected without having a bad influence on hydrolysis condensation, the organic solvent of further others may be included. As the example, an aromatic hydrocarbon system solvent, an aliphatic hydrocarbon system solvent, etc. are mentioned. Methyl isobutyl ketone is [ among these ] the most desirable at the reason the effectiveness of the above-mentioned gelation prevention is high. [0018] Moreover, this invention indicates raising chemical stability more by blocking the unreacted silanol group contained in the hydrogen silsesquioxane resin obtained as mentioned above. By making the chlorosilicane which has comparatively small substituents, such as  $\text{R}_3\text{SiCl}$  (general formula (1)) (R is a methyl group, a vinyl group, or a hydrogen atom here), specifically react to said hydrolysis condensation product ( $\text{HSiO}_{1.5}$ ) The denatured hydrogen silsesquioxane resin shown by  $x(\text{R}_3\text{SiO}_{0.5})_{1-x}$  (x is or more 0.7 0.99 or less number here (general formula (2))) is generable. Although \*\*\*\* becomes settled about the amount of said  $\text{R}_3\text{SiCl}$  used with the amount of the silanol group which remains, it is exceptionally satisfactory to apply an excessive amount and to make it react. Usually, it is used in [ 0.5 mol or more ] five mols or less to  $\text{HSiCl}_3$  1 mol.

[0019] Said denatured hydrogen silsesquioxane resin makes the residual silanol group which said hydrogen silsesquioxane resin has react with said chlorosilicane, and is blocked, and the structure is expressed with said general formula (2). This thing can be saved to many organic solvents as a solution which is fusibility and was melted to the organic solvent at a long period of time. By coating a base material with this solution, the coat of the physical properties which were uniform and were excellent is obtained. Moreover, it is also possible to obtain moldingses, such as a film, by the proper approach.

[0020] Since the denatured hydrogen silsesquioxane resin with which this silanol group was blocked is excellent in chemical stability, it is applicable to many applications including an electronic ingredient application (especially layer insulation ingredient).

[0021] Below, the example of this invention manufacture approach is described.

(1) It is  $\text{HSiCl}_3$  there, stirring 2 phase system which consists of water (it is 12 mols or more to one mol of a postscript  $\text{HSiCl}_3$ ), and an organic solvent which contains an oxygenated organic solvent at least. Hydrolysis condensation is performed by adding a minute amount every. Here, temperature is kept suitable at 10 degrees C - 25 degrees C as point \*\*, and is performed. Moreover,  $\text{HSiCl}_3$  The oxygenated organic solvent currently used for said mixture is usually melted to the organic solvent of the same class as the organic solvent included at least, and said addition is presented. Stirring may be further continued after addition termination if needed. In order to fully perform hydrolysis condensation under low temperature conditions and to secure yield especially, stirring after addition termination for 10 minutes to 180 minutes, for example is recommended. In addition, although [ exceptionally criticality-/ the weight ratio of the water and this organic solvent in the mixture of the water prepared at the beginning and the organic solvent which contains an oxygenated organic solvent at least ], the range of water:oxygenated organic solvent content organic solvent = 1:1-5:1 is mentioned as usual range, for example. Moreover, addition of every said minute amount is  $\text{HSiCl}_3$ . Hydrolysis condensation with water advances rapidly and it is carried out for the purpose of making it react so that the so-called gelation may not be caused. Therefore, although addition of every a minute amount is dropping typically, even if it is approaches other than dropping, you may be other methods of advancing a reaction, inhibiting a rapid advance of hydrolysis condensation. as such an example --  $\text{HSiCl}_3$  or the inside of the approach of making the solution into the shape of a steam, and

making said mixture contacting, and the container with which said mixture was filled --  $\text{HSiCl}_3$  or another container which filled the solution to tubing -- leading -- the outlet of this tubing to  $\text{HSiCl}_3$  or the solution -- every [ a minute amount ] -- the approach of going in addition to said mixture etc. is mentioned.

[0022] (2) Only an organic layer is extracted, wash with water until it is set to pH7 from pH6, dry this organic layer further, and obtain a hydrogen silsesquioxane resin solution, after putting the solution which is a reaction mixture after hydrolysis condensation is fully completed and separating into two-layer. In addition, although the drying agent usually used is used for desiccation of an organic phase, there is no limitation according to rank in the approach and drying agent. Magnesium sulfate etc. is raised as a drying agent. After using a drying agent etc., a drying agent is removed using a glass frit etc.

[0023] (3) The silanol group which hydrogen silsesquioxane resin has can be blocked to the hydrogen silsesquioxane resin solution obtained at said process by adding  $\text{R}_3\text{SiCl}$  (R being a methyl group, a vinyl group, or a hydrogen atom independently). Usually, this silane is added in said solution and the silanol group blockade of hydrogen silsesquioxane resin is performed by stirring in ordinary temperature for 1 hour to 20 hours. And the hydrogen silsesquioxane resin with which the silanol group was blocked by the silyl radical of said silane and with which solvent fusibility denaturalized is obtained by removing a solvent after that.

[0024] Since an unreacted silanol group is reduced by blocking the silanol group which hydrogen silsesquioxane resin has by this invention manufacture approach using the silane expressed especially with said general formula (1), denatured hydrogen silsesquioxane resin excellent in especially chemical stability is obtained. Especially this obtained resin is useful as an electronic ingredient, for example, suitable as a layer insulation ingredient. The denatured hydrogen silsesquioxane resin expressed with said general formula (2) as hydrogen silsesquioxane resin used for an electronic ingredient etc. is mentioned. A possibility that the silanol group may not fully be blocked when the value of x exceeds 0.99 here is high, and since the rate of hydrogen silsesquioxane structure becomes low when the value of x is less than 0.7, it becomes easy to produce effect for engine performance based on denatured hydrogen silsesquioxane resin, such as thermal resistance. In the manufacture approach indicated on these specifications, although the denatured hydrogen silsesquioxane resin which has the value of x in such range is obtained by adjusting suitably the blending ratio of coal and the reaction conditions which are expressed with  $\text{HSiCl}_3$  which is a raw material, water, and said general formula (1), such as a silane, it can be manufactured on the following main conditions, for example.

[0025] \*\* Water :  $\text{HSiCl}_3$  =12:1-50:1 (mole ratio)

\*\* oxygenated organic solvent: -- methyl-isobutyl-ketone \*\*  $\text{HSiCl}_3$  stirring duration [ after time amount:10 which adds a methyl-isobutyl-ketone solution a minute amount every to the mixture of water and methyl isobutyl ketone - 30 minute \*\* addition ]: -- 2 - 5 hour \*\* reaction temperature: -- addition [ of the silane ( $\text{R}_3\text{SiCl}$ ) of 10-20 degree-C\*\* general formula (1) ]: -- supplied  $\text{HSiCl}_3$  :  $\text{R}_3\text{SiCl}$ =1:0.5-1:5 (mole ratio)

\*\* Mixing time after adding the whole quantity of  $\text{R}_3\text{SiCl}$  in the oxygenated organic solvent solution of hydrogen silsesquioxane resin : 1 hour - 30 hours

[0026] The embodiment of this invention is shown below.

[0027] (Embodiment 1) The manufacture approach of claim 1 (precursor) that the organic solvent which contains the aforementioned \*\* oxygenated organic solvent at least is at least one of ketone solvent, an ether system solvent, or ester solvent, or the manufacture approach of claim 2.



[0028] (Embodiment 2) The manufacture approach given in claim 1, claim 2, or the embodiment 1 performed by maintaining the range of 10 degrees C – 25 degrees C for temperature, stirring said two phases containing the organic solvent which contains \*\* oxygenated organic solvent for said hydrolysis condensation at least, and \*\* water, and adding trichlorosilane ( $\text{HSiCl}_3$ ).

[0029] (Embodiment 3)

\*\* By 2 phase system which consists of an organic solvent which contains an oxygenated organic solvent at least, and \*\* water, perform hydrolysis condensation of trichlorosilane ( $\text{HSiCl}_3$ ) and receive the addition of one mol of trichlorosilane in the addition of the aforementioned \*\* water in this case. The manufacture approach of the denatured hydrogen silsesquioxane resin shown by the following formula (2) to which make the chlorosilane which manufactures hydrogen silsesquioxane resin as 12 mols or more, and is shown in this hydrogen silsesquioxane resin by the following formula (1) come to react.

$\text{R}_3\text{SiCl}$  (1)

$(\text{HSiO}_3/2)_x (\text{R}_3\text{SiO}_1/2)_{1-x}$  (2)

(R is a methyl group, a vinyl group, or a hydrogen atom independently here, respectively, and x is or more 0.7 0.99 or less number)

[0030] (Embodiment 4), stirring the mixture which consists of water (it is 12 mols or more to one mol of a postscript  $\text{HSiCl}_3$ ), and ketone solvent It is  $\text{HSiCl}_3$  to this, keeping temperature at 10 degrees C – 25 degrees C. Hydrolysis condensation is performed by adding a ketone solvent solution a minute amount every. The manufacture approach of a hydrogen silsesquioxane resin solution including washing with water until it extracts only an organic layer and is set to pH7 from pH6, after putting the obtained solution and separating into two-layer, and drying this organic layer further.

[0031] (Embodiment 5), stirring the mixture which consists of water (it is 12 mols or more to one mol of a postscript  $\text{HSiCl}_3$ ), and ketone solvent It is  $\text{HSiCl}_3$  to this, keeping temperature at 10 degrees C – 25 degrees C. A ketone solvent solution is added a minute amount every. Only an organic layer is extracted, after performing said hydrolysis condensation, preparing a reaction mixture, putting this reaction mixture and separating into two-layer by stirring further after the completion of addition. The manufacture approach of a hydrogen silsesquioxane resin solution including washing with water until it is set to pH7 from pH6, and drying this organic layer further.

[0032] (Embodiment 6) The manufacture approach of the embodiment 5 including performing stirring after said completion of dropping from 10 minutes for 180 minutes.

[0033] (Embodiment 7) the hydrogen silsesquioxane resin solution obtained in said embodiment 4 —  $\text{R}_3\text{SiCl}$  (R is a methyl group, a vinyl group, or a hydrogen atom independently here) — in addition, the manufacture approach of hydrogen silsesquioxane resin that the solvent fusibility which includes removing a solvent after blocking the residual silanol group of hydrogen silsesquioxane resin by the trimethylsilyl radical denaturalized.

[0034] (Embodiment 8) the hydrogen silsesquioxane resin solution obtained in said embodiment 5 —  $\text{R}_3\text{SiCl}$  (R is a methyl group, a vinyl group, or a hydrogen atom independently) — in addition, the manufacture approach of hydrogen silsesquioxane resin that the solvent fusibility which includes removing a solvent after blocking the residual silanol group of hydrogen silsesquioxane resin by the trimethylsilyl radical denaturalized.

[0035] (Embodiment 9) the hydrogen silsesquioxane resin solution obtained in said embodiment 6 —  $\text{R}_3\text{SiCl}$  (R is a methyl group, a vinyl group, or a hydrogen atom independently) — in addition, the manufacture approach of hydrogen silsesquioxane resin that the solvent fusibility which includes removing a solvent after blocking the residual silanol group of hydrogen

silsesquioxane resin by the trimethylsilyl radical denaturalized.

[0036] (Embodiment 10) One manufacture approach of the embodiments 4-9 which have the weight ratio of the water and ketone solvent in said mixture in the range of 1:1-5:1.

[0037] (Embodiment 11) The water contained in said mixture, and HSiCl<sub>3</sub> dropped at this mixture One manufacture approach of the embodiments 4-10 that mole ratios are 12:1-100:1.

[0038] (Embodiment 12) The water contained in said mixture, and HSiCl<sub>3</sub> dropped at this mixture One manufacture approach of the embodiments 4-10 that mole ratios are 20:1-50:1.

[0039] (Embodiment 13) The water contained in said mixture, and HSiCl<sub>3</sub> dropped at this mixture One manufacture approach of the embodiments 4-10 that mole ratios are 25:1-50:1.

[0040] (Embodiment 14) The water contained in said mixture, and HSiCl<sub>3</sub> dropped at this mixture One manufacture approach of the embodiments 4-10 that mole ratios are 30:1-50:1.

[0041] (Embodiment 15) One manufacture approach of the embodiments 4-14 that said ketone solvent is methyl isobutyl ketone.

[0042] (Embodiment 16) The manufacture approach given in either of the embodiments 4-15 said whose R<sub>3</sub> SiCl(s) are Me<sub>3</sub> SiCl or Me<sub>2</sub> HSiCl (said Me expresses a methyl group here.) It is below the same. .

[0043] (Embodiment 17) The layer insulation ingredient which consists of denatured hydrogen silsesquioxane resin manufactured by one manufacture approach of the embodiments 7-15.

[0044] (Embodiment 18) The layer insulation ingredient which consists of hydrogen silsesquioxane resin expressed with said general formula (2) (HSiO<sub>1.5</sub>)<sub>x</sub>(R<sub>3</sub> SiO<sub>0.5</sub>)<sub>-x</sub> (R is a methyl group, a vinyl group, or a hydrogen atom here, and x is or more 0.7 0.99 or less number.).

[0045] (Embodiment 19) The layer insulation ingredient of the embodiment 15 publication whose structure expression of hydrogen silsesquioxane resin is what is chosen from \*\* or \*\* of a degree.

\*\* HSiO<sub>1.5</sub> x<sub>1</sub>(Me<sub>3</sub> SiO<sub>0.5</sub>)-X (x is 0.7 or more and 0.99 or less number).

\*\* HSiO<sub>1.5</sub> x<sub>1</sub>(Me<sub>2</sub> HSiO<sub>0.5</sub>)-X (x is 0.7 or more and 0.99 or less number).

[0046]

[Example] (Example 1) a 300mL round bottom flask -- an overhead (over head) agitator, a capacitor, and addition -- it was equipped with the funnel. H<sub>2</sub> O (110g; 6.11 mols) and methyl isobutyl ketone (80g) were added to this flask, and this solvent mixture was cooled at 10 degrees C in the ice bath. said addition -- a funnel -- the mixture of HSiCl<sub>3</sub> and (25g; 0.18 mols) methyl isobutyl ketone (35g) was put into inside. Subsequently, it added at a rate which keeps reaction temperature at 10-20 degrees C, stirring this chlorosilicane solution violently in said cooled solvent mixture (about 20 minutes). After said addition, the reaction mixture was stirred except for said ice bath for further 3 hours. The reaction mixture was put after that and it was made to separate into two-layer. Only an organic phase is taken out, this is washed with water until pH is set to 6-7, and subsequently it is this MgSO<sub>4</sub> It was made to stir and dry. This drying agent was filtered and removed through the sintered glass frit. In this way, the solution of hydrogen silsesquioxane resin was obtained. This solution was transparent, did not have gel and was a uniform solution. Subsequently, this solution was immediately made together with Me<sub>3</sub> SiCl (45g), and existing Si-OH was capped. Subsequently, when the solvent was removed having stirred this chlorosilicane / filtrate mixture with the magnetic stirring rod for 16 hours, and having applied the vacuum after that, it is white powder [(HSiO<sub>1.5</sub>)<sub>0.9</sub> 0.1 [ 6.5g ] (Me<sub>3</sub> SiO<sub>0.5</sub>) (Me is a methyl group here.). It is below the same.] (it converts into HSiO<sub>1.5</sub> and is 56.4% of yield) was obtained.

[0047] (Property)

29 SiNMR:  $\delta$  12.34 ( $\text{Me}_3\text{SiO}$ , 0.1Si);  $\delta$  -85.14 ( $\text{HSiO}_3/2$  0.9Si).

IR(thin film): 2961 $\text{cm}^{-1}$ (w); 2255 $\text{cm}^{-1}$ (m); 1721 $\text{cm}^{-1}$ (vw); 1256 $\text{cm}^{-1}$ (w); 1132 $\text{cm}^{-1}$ (vs); 1074 $\text{cm}^{-1}$ (s); 868 $\text{cm}^{-1}$ (s); 831 $\text{cm}^{-1}$ (vw); 756 $\text{cm}^{-1}$  (w).

[0048] (Preparation of a film) 0.9 ( $\text{HSiO}_{1.5}$ ) 0.1 obtained ( $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ ) Resin (1g) was dissolved in methyl isobutyl ketone (4g). The cast of this resin solution was carried out into the mold made from polyethylene. Said solvent was evaporated at the room temperature for film formation. This resin film was picked out from said mold, and at 100 degrees C, it heated for 1 hour and, subsequently to 200 degrees C, heated by part for heating rate/of 1 degree C. After holding at 200 degrees C for 2 hours, this resin film was cooled at 30 degrees C by part for cooling rate/of 0.5 degrees C. The film with a thickness of 0.54mm was obtained.

[0049] (Heat instability test) Measurement by the thermobalance was performed on the powder sample of the film hardened as mentioned above according to the following thermal conditions under the argon ambient atmosphere. (1) It heats [ part / for heating rate/of 20 degrees C ] at 400 degrees C, and it holds for (2) 1 hour, heat at 450 degrees C by part for (3) heating-rate/of 5 degrees C, and hold for (4) 1 hour, and cool to a room temperature. Although this polymer showed about 7% of weight loss to 400 degrees C, the further weight loss was not observed at 450 degrees C.

[0050] (Example 2) a 300mL round bottom flask — an overhead agitator, a capacitor, and addition — it was equipped with the funnel.  $\text{H}_2\text{O}$  (110g; 6.11 mols) and methyl isobutyl ketone (80g) were added to this flask, and this solvent mixture was cooled at 10 degrees C in the ice bath. said addition — a funnel — the mixture of  $\text{HSiCl}_3$  and (25g; 0.18 mols) methyl isobutyl ketone (35g) was put into inside. Subsequently, it added at a rate which keeps reaction temperature at 10–20 degrees C, stirring this chlorosilane solution violently in said cooled solvent mixture (about 60 minutes). After said addition, the reaction mixture was stirred except for said ice bath for further 3 hours. The reaction mixture was put after that and it was made to separate into two phases. Only an organic phase is taken out, this is washed with water until pH is set to 6–7, and subsequently it is this  $\text{MgSO}_4$  It was made to stir and dry. This drying agent was filtered and removed through the sintered glass frit. In this way, the solution of hydrogen silsesquioxane resin was obtained. This solution was transparent, did not have gel and was a uniform solution. Subsequently, this solution was immediately made together with  $\text{Me}_2\text{HSiCl}$  (45g), and existing Si–OH was capped. Subsequently, this chlorosilane / filtrate mixture were stirred with the magnetic stirring rod for 16 hours, and when the solvent was removed having applied the vacuum after that, 6.5g white powder (it converts into  $\text{HSiO}_{1.5}$  and is 62.3% of yield) was obtained.

[0051] (Example 1 of a comparison) Having prepared 26.58g (1.476 mols) of water, and MIBK95g for the flask, and keeping this system at 10 degrees C, although what dissolved trichlorosilane 25g (0.1846 mols) in MIBK30g was gradually dropped over 60 minutes, the gel object was generated out of dropping. Moreover, it was checked also even for after the completion of dropping also during dropping by viewing that this system is a plane 1. In addition, the mole ratio of the water in this system and trichlorosilane is 8:1.

(Example 3) What dissolved trichlorosilane 25g (0.1846 mols) in MIBK30g was gradually dropped over 60 minutes, having put in and prepared 60g (3.3 mols) of water, and MIBK95g for the flask, and keeping this system at 10 degrees C. And after the completion of dropping, the temperature of a system was returned to the room temperature and stirred for 30 minutes. In the meantime, generating of a gel object was not accepted. Moreover, after the completion of dropping also during dropping checked by viewing that this system showed two phases. The reaction solution

was filtered, and the organic phase was washed with water until the penetrant remover became neutrality. Subsequently, the organic phase was dried using the drying agent ( $\text{MgSO}_4$ ), and the hydrogen silsesquioxane resin solution was obtained. And it is  $\text{HSiO}_{1.5}$  by having replaced with  $\text{MeSiCl}_3$  (45g) in an example 1, and having used  $\text{HMe}_2\text{SiCl}$  (20g), and also processing this hydrogen silsesquioxane resin solution like an example 1. White powder ( $\text{HSiO}_{1.5}$ ) 0.92 ( $\text{HMe}_2\text{SiO}_{0.5}$ ) 0.8 which converts and is equivalent to 92% of yield It obtained. In addition, the mole ratio of the water in this system and trichlorosilane is 18:1.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-169585

(P2000-169585A)

(43)公開日 平成12年6月20日(2000.6.20)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | キーワード(参考) |
|--------------------------|------|---------------|-----------|
| C 0 8 G 77/12            |      | C 0 8 G 77/12 | 4 G 0 7 2 |
| C 0 1 B 33/00            |      | C 0 1 B 33/00 | 4 J 0 3 5 |
| C 0 8 G 77/38            |      | C 0 8 G 77/38 |           |

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

|          |                       |         |  |
|----------|-----------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平10-347354          | (71)出願人 | 000109185<br>ダウ コーニング アジア株式会社<br>東京都千代田区丸の内1丁目1番3号 |
| (22)出願日  | 平成10年12月7日(1998.12.7) | (72)発明者 | レスリー・アール・カーペンター・セカンド<br>東京都渋谷区上原2-17-11            |
|          |                       | (72)発明者 | 須藤 通孝<br>神奈川県小田原市国府津4-5-42                         |
|          |                       | (72)発明者 | グレッグ アラン ザンク<br>東京都渋谷区大山町33-16                     |
|          |                       | (74)代理人 | 100077517<br>弁理士 石田 敬 (外4名)                        |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素シルセスキオキサン樹脂及び変性された水素シルセスキオキサン樹脂の製造方法

(57)【要約】

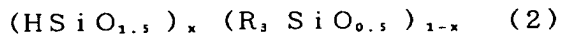
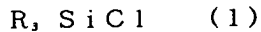
【課題】 極めて平易に、ゲル化せず溶媒に可溶性の水素シルセスキオキサン樹脂を製造する方法を提供する。更には、化学的に安定な水素シルセスキオキサン樹脂を製造する方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも、ケトン、エーテル及びエステルから選ばれる含酸素有機溶媒と水とを含む混合物中にて、トリクロロシラン( $\text{HSiCl}_3$ )の加水分解縮合を行い、この際前記水の添加量をトリクロロシランの添加量1モルに対して12モル以上として、水素シルセスキオキサン樹脂を製造する。こうして得られた樹脂のシラノールを $\text{R}_3\text{SiO}_n$  (Rはメチル基、ビニル基又は水素原子)を用いてキャッピングし、式 $(\text{HSiO}_{1.5})_x(\text{R}_3\text{SiO}_n)_y$ で示される変性された水素シルセスキオキサン樹脂を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 含酸素有機溶媒を少なくとも含む有機溶媒と水とからなる2相系にて、トリクロロシラン( $\text{HSiCl}_3$ )の加水分解縮合を行い、この際前記水の存在する量を前記トリクロロシランの存在する量1モルに対して12モル以上とする、水素シルセスキオキサン樹脂の製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載の方法で水素シルセスキオキサン樹脂を製造し、更にこの樹脂に下記式(1)で示されるクロロシランを加えて加水分解縮合を行う下記式(2)で示される変性された水素シルセスキオキサン樹脂の製造方法。



(ここに、Rはそれぞれ独立にメチル基、ビニル基又は水素原子であり、xは0.7以上0.99以下の数である)。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硫酸、塩酸等の強酸を添加すること無しに水素シルセスキオキサン樹脂を高収率で製造することができる製造方法に関するものである。また、化学的安定性が優れた水素シルセスキオキサン樹脂の製造方法を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】トリクロロシランを加水分解して水素シルセスキオキサン樹脂を製造することは当技術分野において良く知られている。この場合、上記加水分解において副生する $\text{HCl}$ によって加水分解生成物がゲル化する傾向があるため、ゲル化せず溶媒に可溶性縮重合物を得ることは容易ではなかった。

【0003】特開昭60-86017号公報には、予め水を飽和した溶剤にトリクロロシランを溶解して溶液とし、水蒸気を同伴する不活性ガスをこの溶液にバブリングすることによって、トリクロロシランを加水分解縮合させ、ポリジハイドロジェンシルセスキオキサンを製造する方法が記載されている。この方法は、溶剤の相の他に水の相を作ると、トリクロロシラン及び水を溶解して含む有機層と水層との界面において水素の気泡を発生し、得られた縮重合物はゲル化して、溶剤に不溶となるから、縮重合反応の間、溶剤に飽和した水より多くの水を加えないように工夫したものであると記載されている。しかしながら、この方法は煩雑な処理を必要とする。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、極めて平易に、ゲル化せず溶媒に可溶性の水素シルセスキオキサン樹脂を製造する方法を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、含酸素有機溶

媒を少なくとも含む有機溶媒と水とからなる2相系にて、トリクロロシラン( $\text{HSiCl}_3$ )の加水分解縮合を行い、この際前記水の存在する量をトリクロロシランの存在する量1モルに対して12モル以上とする、水素シルセスキオキサン樹脂の製造方法を要旨とする。

【0006】前記水素シルセスキオキサン樹脂は、前記①少なくとも含酸素有機溶媒を含む有機溶媒と②水とからなる2相系にて、 $\text{HSiCl}_3$ の加水分解反応とそれにより生成する加水分解生成物の縮合反応により得られるものであり、大量のシラノール基を有するものである。この水素シルセスキオキサン樹脂は前記①の有機溶媒中に溶解した溶液として得られる。

【0007】含酸素有機溶媒を少なくとも含む有機溶媒と水とからなる2相系にて、トリクロロシラン( $\text{HSiCl}_3$ )の加水分解を行い、この際、前記水の存在する量を前記トリクロロシランの存在する量1モルに対して12モル以上として加水分解を行うには、一般には反応器に、含酸素有機溶媒を少なくとも含む有機溶媒、水及びトリクロロシランを添加する。この際、添加の終了のときは勿論、添加の途中においても、反応器中に、水の存在する量を前記トリクロロシランの存在する量1モルに対して12モル以上として加水分解を行う。前記各成分の添加の順序は、添加中においても前記水及びトリクロロシランの存在量の関係を満たすのが望ましいが特に限定される訳ではない。最も一般的には含酸素有機溶媒を少なくとも含む有機溶媒と水とからなる2相系を反応器に存在させ、この系に含酸素有機溶媒を少なくとも含む有機溶媒に溶解し又は溶解していないトリクロロシランを添加する。その他、先ず水を添加し、その後含酸素有機溶媒を少なくとも含む有機溶媒に溶解したトリクロロシランを添加する方法、水と含酸素有機溶媒を少なくとも含む有機溶媒に溶解したトリクロロシランとを同時に添加する方法等がある。

【0008】トリクロロシランの加水分解とそれに続く縮合反応により水素シルセスキオキサン樹脂を製造する方法においては、トリクロロシランを加水分解する際の反応条件や加水分解生成物が有する未反応基の管理を慎重に行う必要があった。即ち、急激な反応進行により生じるゲル状物の発生を抑止する必要があった。このような急激な反応進行を招く主たる要因として、トリクロロシランの加水分解により発生する塩酸の存在が挙げられる。この塩酸はトリクロロシランを原料とする水素シルセスキオキサン樹脂の製造工程において、加水分解生成物の有する未反応基どうしの反応を促す傾向があり、特に加水分解の進行に伴ない、反応系中の塩酸濃度が上昇することにより、この傾向は助長される。

【0009】例えば、トリクロロシラン溶液(溶媒は有機溶媒)に徐々に水を添加させる方法においては、基本的に水は、過剰量のトリクロロシランと反応することによりその大部分が消費される。このため発生する塩酸は

急激に水に対して高濃度化する。この様な高濃度な塩酸は、例えば、MIBKに代表される様な有機溶媒に対して可溶性となるものであり、この反応系においても、塩酸の水相から有機相への移動現象が生じる。

【0010】一方、有機相には水相での加水分解により生じた水素シルセスキオキサンが流入しており、これらは未反応のシラノール基を多く含むものである。有機相へ移動した塩酸はこれらの未反応基どうしの縮合反応を促すため、結局、シラノール基の急激な縮合反応を招く結果、ゲル状物が生成することになる。こうして、水相での加水分解による塩酸の高濃度化は、水素シルセスキオキサン樹脂の製造工程全体に影響を与えることになる。この反応系では先述のとおり、添加される水は消費されるため通常、反応系は有機相のみからなる1相を呈するものである。

【0011】この様な1相系での水素シルセスキオキサン樹脂の製造工程においては、水の添加頻度や反応温度の管理と並んで、塩酸の除去が重要課題となっている。

【0012】本発明は加水分解により発生する塩酸により助長されるゲル状物生成を防止する方法として、

① 反応系に投入するトリクロロシランから発生する塩酸が高濃度化して有機溶媒に可溶性となることを防止できる程度の量の水を当初から反応系中に存在させることにより、塩酸の有機相への移動を抑止すること；

② 反応系に投入するトリクロロシランから発生する塩酸が高濃度化して有機溶媒に可溶性となることを防止できる水の量が、トリクロロシラン1モルに対して12モル以上であること；

をつきとめ、水素シルセスキオキサン樹脂の製造工程における反応条件の管理を容易にすることに成功したものである。

【0013】前記塩酸が少なくとも有機溶媒に可溶性となる程度の高濃度になることを防げるだけの量の水を当初から反応系中に存在させることにより、加水分解により発生する塩酸は水により希釈され、高濃度化が抑止されるため、塩酸の有機相への移動とそれに伴う有機相でのゲル状物の生成が防止される。

【0014】本発明においては、この様に大量の水を当初から系中に存在させるため水素シルセスキオキサン樹脂の製造工程は水相と有機相との2相系で行われることが外見的にも顕著な特徴となるものであり、換言すれば、トリクロロシランの加水分解とそれに続く縮合反応を水相と有機相との2相系（但し、水の量は加水分解により発生する塩酸を少なくとも有機溶媒に対して可溶性となる程度の高濃度にさせることのない量）において行なうことが本発明の構成上の特徴と言える。

【0015】本発明では、 $H_2O$ の量を、 $HSiCl_3$ 、1モルに対して12モル以上用いることにより、副生する $HCl$ の濃度を下げ、これにより加水分解生成物のゲル化を抑止することに成功したものである。 $H_2O$ の添

加量は、前記ゲル化を抑制する効果上より好ましくは、 $HSiCl_3$ 、1モルに対して、15モル以上、更に好ましくは20モル以上、一層好ましくは25モル以上であることが適当である。 $H_2O$ の添加量の上限は特にないが、実用上は $HSiCl_3$ 、1モルに対して、好ましくは100モル以下、より好ましくは50モル以下が推奨される。

【0016】本発明における加水分解縮合の反応の温度は $5^{\circ}C$ 以上 $25^{\circ}$ 以下が好ましい。この温度より低いと反応が進行し難いため、実用性の面で好ましくなく、一方この温度より高いと反応が急激に進行するため好ましくない。

【0017】本発明においては、含酸素有機溶媒を使用する。これは、上記加水分解縮合の反応により生じる水素シルセスキオキサン樹脂の中間生成物及び水素シルセスキオキサン樹脂の有するシラノール基に水素結合してこれらのものを安定化させ、ゲル化を防止するのに有効である。この含酸素有機溶媒としては、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒及びエステル系溶媒の少なくとも1つを用いるのが好ましい。ケトン系溶媒の例としては、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、アセトンを、エーテル系溶媒の例としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランを、エステル系溶媒の例としては、酢酸エチル、酢酸ブチルを挙げることができる。本発明における水と含酸素有機溶媒とを含む混合物は、 $HSiCl_3$ の加水分解縮合に悪影響を与える事無く、発明の効果に影響を与えない限り、更に他の有機溶剤を含んでも構わない。その例としては、芳香族炭化水素系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらの内、上記のゲル化防止の効果が高いという理由でメチルイソブチルケトンが最も好ましい。

【0018】また、本発明は、上記のようにして得られた水素シルセスキオキサン樹脂に含まれる未反応のシラノール基を封鎖することにより、化学的安定性をより高めることを開示する。具体的には、前記加水分解縮合生成物に $R_3SiCl$ （一般式（1））（ここに、 $R$ はメチル基、ビニル基又は水素原子である）などの比較的小さい置換基を有するクロロシランを反応させることにより、 $(HSiO_{1.5})_x(R_3SiO_{0.5})_{1-x}$ （一般式（2））（ここに、 $x$ は0.7以上0.99以下の数である）で示される変性された水素シルセスキオキサン樹脂を生成することができる。前記 $R_3SiCl$ の使用量については、残存するシラノール基の量により必量が定まるが、過剰量を加えて反応させることは格別問題ない。通常は $HSiCl_3$ 、1モルに対して0.5モル以上5モル以下の範囲で使用される。

【0019】前記変性された水素シルセスキオキサン樹脂は、前記水素シルセスキオキサン樹脂が有する残存シラノール基を前記クロロシランと反応させて封鎖したものであり、その構造は前記一般式（2）で表される。こ

のものは、多くの有機溶剤に可溶性であり、有機溶剤に溶かした溶液として長期に保存が可能である。この溶液を基材にコーティングすることにより、均一で優れた物性の被膜が得られる。また、適宜の方法によりフィルム等の成形物を得ることも可能である。

【0020】このシラノール基の封鎖された変性された水素シルセスキオキサン樹脂は、化学的安定性に優れるため電子材料用途（特に層間絶縁材料）を始め、多くの用途に適用できる。

【0021】以下に、本発明製造方法の具体例を述べる。

(1) 水（後記 $\text{HSiCl}_3$ の1モルに対して、12モル以上）と含酸素有機溶媒を少なくとも含む有機溶媒とからなる2相系を攪拌しながら、そこへ $\text{HSiCl}_3$ を微量ずつ添加することにより加水分解縮合を行う。ここで、温度は先述の通り好適には $10^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ に保って行われる。また、 $\text{HSiCl}_3$ は通常、前記混合物に使用されている含酸素有機溶媒を少なくとも含む有機溶媒と同じ種類の有機溶媒に溶かして前記添加に供される。添加終了後、更に必要に応じて攪拌を続行しても構わない。特に、低い温度条件下で加水分解縮合を充分に行ない、収率を確保するためには、添加終了後に攪拌を例えば10分～180分行なうことが推奨される。尚、当初用意する水と含酸素有機溶媒を少なくとも含む有機溶媒との混合物における水と該有機溶媒との重量比は格別臨界的なものではないが、例えば水：含酸素有機溶媒含有有機溶媒＝1：1～5：1の範囲が通常の範囲として挙げられる。また、前記微量ずつの添加は、 $\text{HSiCl}_3$ と水との加水分解縮合が急激に進行して、いわゆるゲル化を招かないように反応させることを目的として行われる。したがって微量ずつの添加は典型的には滴下であるが、滴下以外の方法であっても、加水分解縮合の急激な進行を抑止しながら反応を進める他の方法であってもよい。このような例としては、例えば、 $\text{HSiCl}_3$ 、ないしはその溶液を水蒸気状にして前記混合物に接触させる方法や、前記混合物が満たされた容器中に $\text{HSiCl}_3$ 、ないしはその溶液を満たした別の容器から管を導き、該管の出口から $\text{HSiCl}_3$ 、ないしはその溶液を微量ずつ前記混合物に加えて行く方法等が挙げられる。

【0022】(2) 加水分解縮合が十分に終了した後、反応混合物である溶液を静置し、2層に分離した後、有機層のみを抽出して、pH6からpH7になるまで水で洗浄し、更に該有機層を乾燥させて水素シルセスキオキサン樹脂溶液を得る。尚、有機相の乾燥には、通常使用される乾燥剤等が用いられるが、その方法や乾燥剤に格別の限定はない。乾燥剤として、例えば硫酸マグネシウム等があげられる。乾燥剤等を使用した後、ガラスフリット等を用いて乾燥剤を除去する。

【0023】(3) 前記工程で得られた水素シルセスキオキサン樹脂溶液に対して、 $\text{R}_3\text{SiCl}$ （ $\text{R}$ は独立に

メチル基、ビニル基または水素原子である）を加えることにより水素シルセスキオキサン樹脂が有するシラノール基を封鎖することができる。通常は、このシランを前記溶液に添加し、常温で1時間～20時間攪拌することにより水素シルセスキオキサン樹脂のシラノール基封鎖が行われる。そして、その後、溶媒を除去することによりシラノール基が前記シランのシリル基で封鎖された溶剤可溶性の変性された水素シルセスキオキサン樹脂が得られる。

【0024】本発明製造方法によって、特に前記一般式(1)であらわされるシランを用いて、水素シルセスキオキサン樹脂が有するシラノール基を封鎖することにより、未反応のシラノール基が低減されるため、特に化学的安定が優れた変性された水素シルセスキオキサン樹脂が得られる。この得られた樹脂は、電子材料として特に有用であり、例えば、層間絶縁材料として好適である。電子材料等に利用される水素シルセスキオキサン樹脂としては前記一般式(2)で表される変性された水素シルセスキオキサン樹脂が挙げられる。ここで $x$ の値が0.99を超える場合は、シラノール基が充分に封鎖されていない恐れが高く、 $x$ の値が0.7を下回る場合は、水素シルセスキオキサン構造の割合が低くなるため、変性された水素シルセスキオキサン樹脂に基づく耐熱性等の性能に影響が生じやすくなる。 $x$ の値がこのような範囲にある変性された水素シルセスキオキサン樹脂はこの明細書に開示した製造方法において、原料である $\text{HSiCl}_3$ 、水、及び前記一般式(1)で表されるシラン等の配合割合や反応条件を適宜調節することにより得られるものであるが、例えば、以下の主要な条件にて製造可能である。

【0025】① 水： $\text{HSiCl}_3$ ＝12：1～50：1（モル比）

② 含酸素有機溶媒：メチルイソブチルケトン

③  $\text{HSiCl}_3$ のメチルイソブチルケトン溶液を水とメチルイソブチルケトンとの混合物へ微量ずつ添加する時間：10～30分

④ 添加後の攪拌継続時間：2～5時間

⑤ 反応温度： $10 \sim 20^\circ\text{C}$

⑥ 一般式(1)のシラン( $\text{R}_3\text{SiCl}$ )の添加量：投入した $\text{HSiCl}_3$ ： $\text{R}_3\text{SiCl}$ ＝1：0.5～1：5（モル比）

⑦ 水素シルセスキオキサン樹脂の含酸素有機溶媒溶液に $\text{R}_3\text{SiCl}$ の全量を添加してからの攪拌時間：1時間～30時間

【0026】以下に本発明の実施態様を示す。

【0027】（実施態様1）前記①含酸素有機溶媒を少なくとも含む有機溶媒がケトン系溶媒、エーテル系溶媒またはエステル系溶媒のうち少なくとも1つである請求項1（前駆体）の製造方法または請求項2の製造方法。

【0028】（実施態様2）前記加水分解縮合を、①含



酸素有機溶媒を少なくとも含む有機溶媒と②水とを含む前記2相を攪拌しながら温度を10℃～25℃の範囲を保って、トリクロロシラン(HSiCl<sub>3</sub>)を添加することにより行う請求項1、請求項2又は実施態様1に記載の製造方法。

【0029】(実施態様3)

① 含酸素有機溶媒を少なくとも含む有機溶媒と②水とからなる2相系にて、トリクロロシラン(HSiCl<sub>3</sub>)の加水分解縮合を行い、この際前記②水の添加量をトリクロロシランの添加量1モルに対して、12モル以上として水素シルセスキオキサン樹脂を製造し、該水素シルセスキオキサン樹脂に下記式(1)で示されるクロロシランを反応させてなる下記式(2)で示される変性された水素シルセスキオキサン樹脂の製造方法。

$R_3SiCl$  (1)

$(HSiO_{1/2})_x (R_3SiO_{1/2})_{1-x}$  (2)

(ここにRはそれぞれ独立にメチル基、ビニル基または水素原子であり、xは0.7以上0.99以下の数である)

【0030】(実施態様4) 水(後記HSiCl<sub>3</sub>の1モルに対して、12モル以上)とケトン系溶媒とからなる混合物を攪拌しながら、温度を10℃～25℃に保ちつつ、これにHSiCl<sub>3</sub>のケトン系溶媒溶液を微量ずつ添加することにより加水分解縮合を行い、得られた溶液を静置し、2層に分離した後、有機層のみを抽出してpH6からpH7になるまで水で洗浄し、更に該有機層を乾燥させることを含む水素シルセスキオキサン樹脂溶液の製造方法。

【0031】(実施態様5) 水(後記HSiCl<sub>3</sub>の1モルに対して、12モル以上)とケトン系溶媒とからなる混合物を攪拌しながら、温度を10℃～25℃に保ちつつ、これにHSiCl<sub>3</sub>のケトン系溶媒溶液を微量ずつ添加し、添加完了後、更に攪拌を行うことにより前記加水分解縮合を行って反応混合物を調製し、該反応混合物を静置し、2層に分離した後、有機層のみを抽出して、pH6からpH7になるまで水で洗浄し、更に該有機層を乾燥させることを含む水素シルセスキオキサン樹脂溶液の製造方法。

【0032】(実施態様6) 前記滴下完了後の攪拌を10分から180分行なうことを含む実施態様5の製造方法。

【0033】(実施態様7) 前記実施態様4で得られた水素シルセスキオキサン樹脂溶液にR<sub>3</sub>SiCl(ここに、Rは独立に、メチル基、ビニル基または水素原子である)を加えて、水素シルセスキオキサン樹脂の残存シラノール基をトリメチルシリル基で封鎖した後、溶媒を除去することを含む溶剤可溶性の変性された水素シルセスキオキサン樹脂の製造方法。

【0034】(実施態様8) 前記実施態様5で得られた水素シルセスキオキサン樹脂溶液にR<sub>3</sub>SiCl(Rは

独立に、メチル基、ビニル基または水素原子である)を加えて、水素シルセスキオキサン樹脂の残存シラノール基をトリメチルシリル基で封鎖した後、溶媒を除去することを含む溶剤可溶性の変性された水素シルセスキオキサン樹脂の製造方法。

【0035】(実施態様9) 前記実施態様6で得られた水素シルセスキオキサン樹脂溶液にR<sub>3</sub>SiCl(Rは独立に、メチル基、ビニル基または水素原子である)を加えて、水素シルセスキオキサン樹脂の残存シラノール基をトリメチルシリル基で封鎖した後、溶媒を除去することを含む溶剤可溶性の変性された水素シルセスキオキサン樹脂の製造方法。

【0036】(実施態様10) 前記混合物における水とケトン系溶媒との重量比が1:1～5:1の範囲にある実施態様4～9のいずれかの製造方法。

【0037】(実施態様11) 前記混合物中に含まれる水と該混合物に滴下したHSiCl<sub>3</sub>とのモル比が12:1～100:1である実施態様4～10のいずれかの製造方法。

【0038】(実施態様12) 前記混合物中に含まれる水と該混合物に滴下したHSiCl<sub>3</sub>とのモル比が20:1～50:1である実施態様4～10のいずれかの製造方法。

【0039】(実施態様13) 前記混合物中に含まれる水と該混合物に滴下したHSiCl<sub>3</sub>とのモル比が25:1～50:1である実施態様4～10のいずれかの製造方法。

【0040】(実施態様14) 前記混合物中に含まれる水と該混合物に滴下したHSiCl<sub>3</sub>とのモル比が30:1～50:1である実施態様4～10のいずれかの製造方法。

【0041】(実施態様15) 前記ケトン系溶媒がメチルイソブチルケトンである実施態様4～14のいずれかの製造方法。

【0042】(実施態様16) 前記R<sub>3</sub>SiClがMe<sub>3</sub>SiClまたはMe<sub>2</sub>HSiClである実施態様4～15のいずれかに記載の製造方法(ここに、前記Meはメチル基を表す。以下同じ。)

【0043】(実施態様17) 実施態様7～15のいずれかの製造方法により製造された変性された水素シルセスキオキサン樹脂からなる層間絶縁材料。

【0044】(実施態様18) 前記一般式(2)( $HSiO_{1/2})_x (R_3SiO_{1/2})_{1-x}$ (ここに、Rはメチル基、ビニル基又は水素原子であり、xは0.7以上0.99以下の数である。)で表される水素シルセスキオキサン樹脂からなる層間絶縁材料。

【0045】(実施態様19) 水素シルセスキオキサン樹脂の構造式が次の①または②から選ばれるものである実施態様15記載の層間絶縁材料。

①  $(HSiO_{1/2})_x (Me_3SiO_{1/2})_{1-x}$  (x

は0.7以上、0.99以下の数である)。

②  $(\text{HSiO}_{1.5})_x (\text{Me}_2\text{HSiO}_{0.5})_{1-x}$  ( $x$ は0.7以上、0.99以下の数である)。

【0046】

【実施例1】300mL丸底フラスコにオーバーヘッド(over head)攪拌機、コンデンサー及び添加ロートを備えつけた。このフラスコに $\text{H}_2\text{O}$  (110g; 6.11モル)及びメチルイソブチルケトン(80g)を加え、この溶媒混合物を氷浴中で10℃に冷却した。前記添加ロート中に $\text{HSiCl}_2$  (25g; 0.18モル)及びメチルイソブチルケトン(35g)の混合物を入れた。次いで、このクロロシラン溶液を、前記冷却された溶媒混合物中に激しく攪拌しながら、反応温度を10~20℃に保つような速度で(約20分)添加した。前記添加の後に、前記氷浴を除き、反応混合物を更に3時間攪拌した。その後反応混合物を静置し、2層に分離させた。有機相だけを取り出しこれをpHが6~7になるまで水で洗浄し、次いでこれを $\text{MgSO}_4$ と共に攪拌して乾燥させた。この乾燥剤を焼結ガラスフリットを通してろ過して除いた。こうして水素シルセスキオキサン樹脂の溶液を得た。この溶液は透明でゲルがなく、均一な溶液であった。次いで、この溶液を直ちに $\text{Me}_2\text{SiCl}$  (45g)と一緒にし、存在する $\text{Si-OH}$ をキャップした。次いで、このクロロシラン/ろ液混合物を磁気攪拌棒で16時間攪拌し、その後真空をかけて溶媒を除去したところ、6.5gの白色粉末 $\{(\text{HSiO}_{1.5})_{0.9} (\text{Me}_2\text{SiO}_{0.5})_{0.1}\}$  (ここに、 $\text{Me}$ はメチル基である。以下同じ。) $(\text{HSiO}_{1.5})$ に換算して収率56.4%)を得た。

【0047】(特性)

$^{29}\text{Si}$  NMR:  $\delta$  12.34 ( $\text{Me}_2\text{SiO}_{0.1}\text{Si}$ );  $\delta$  -85.14 ( $\text{HSiO}_{0.9}\text{Si}$ )。IR (薄膜): 2961  $\text{cm}^{-1}$  (w); 2255  $\text{cm}^{-1}$  (m); 1721  $\text{cm}^{-1}$  (vw); 1256  $\text{cm}^{-1}$  (w); 1132  $\text{cm}^{-1}$  (vs); 1074  $\text{cm}^{-1}$  (s); 868  $\text{cm}^{-1}$  (s); 831  $\text{cm}^{-1}$  (vw); 756  $\text{cm}^{-1}$  (w)。

【0048】(フィルムの調製)得られた $(\text{HSiO}_{1.5})_{0.9} (\text{Me}_2\text{SiO}_{0.5})_{0.1}$ 樹脂(1g)をメチルイソブチルケトン(4g)に溶解した。この樹脂溶液をポリエチレン製型中にキャストした。フィルム形成のため、前記溶媒を室温で蒸発させた。この樹脂フィルムを前記型から取り出し、100℃で1時間加熱し、次いで加熱速度1℃/分で200℃に加熱した。200℃に2時間保持した後、この樹脂フィルムを冷却速度0.5℃/分で30℃に冷却した。厚さ0.54mmのフィルムを得た。

【0049】(熱安定性試験)アルゴン雰囲気下に以下の熱的条件に従って、上記のようにして硬化したフィルムの粉末サンプル上で、熱天秤による測定を行った。

(1)加熱速度20℃/分にて400℃に加熱し、(2)1時間保持し、(3)加熱速度5℃/分で450℃に加熱し、(4)1時間保持し、そして室温に冷却する。このポリマーは400℃まで約7%の重量損失を示したが、450℃では更なる重量損失は観察されなかった。

【0050】(実施例2)300mL丸底フラスコにオーバーヘッド攪拌機、コンデンサー及び添加ロートを備えつけた。このフラスコに $\text{H}_2\text{O}$  (110g; 6.11モル)及びメチルイソブチルケトン(80g)を加え、この溶媒混合物を氷浴中で10℃に冷却した。前記添加ロート中に $\text{HSiCl}_2$  (25g; 0.18モル)及びメチルイソブチルケトン(35g)の混合物を入れた。次いで、このクロロシラン溶液を、前記冷却された溶媒混合物中に激しく攪拌しながら、反応温度を10~20℃に保つような速度で(約60分)添加した。前記添加の後に、前記氷浴を除き、反応混合物を更に3時間攪拌した。その後反応混合物を静置し、2相に分離させた。有機相だけを取り出しこれをpHが6~7になるまで水で洗浄し、次いでこれを $\text{MgSO}_4$ と共に攪拌して乾燥させた。この乾燥剤を焼結ガラスフリットを通してろ過して除いた。こうして水素シルセスキオキサン樹脂の溶液を得た。この溶液は透明でゲルがなく、均一な溶液であった。次いで、この溶液を直ちに $\text{Me}_2\text{HSiCl}$  (45g)と一緒にし、存在する $\text{Si-OH}$ をキャップした。次いで、このクロロシラン/ろ液混合物を磁気攪拌棒で16時間攪拌し、その後真空をかけて溶媒を除去したところ、6.5gの白色粉末 $(\text{HSiO}_{1.5})$ に換算して収率62.3%)を得た。

【0051】(比較例1)フラスコに水26.58g (1.476モル)とMIBK95gを用意し、この系を10℃に保ちつつ、トリクロロシラン25g (0.1846モル)をMIBK30gに溶解したものを60分かけて徐々に滴下したが滴下中からゲル状物が発生した。また、滴下中も滴下完了後もこの系は1相であることが目視により確認された。尚、この系における水とトリクロロシランのモル比は8:1である。

(実施例3)フラスコに水60g (3.3モル)とMIBK95gを入れて用意し、この系を10℃に保ちつつ、トリクロロシラン25g (0.1846モル)をMIBK30gに溶解したものを60分かけて徐々に滴下した。そして、滴下完了後、系の温度を室温に戻し、30分間攪拌した。この間、ゲル状物の発生は認められなかった。また、滴下中も滴下完了後もこの系が2相を示していることを目視により確認した。反応溶液を濾過し、有機相を洗浄液が中性になるまで水で洗浄した。ついで有機相を乾燥剤( $\text{MgSO}_4$ )を用いて乾燥して水素シルセスキオキサン樹脂溶液を得た。そして、実施例1における $\text{MeSiCl}_2$  (45g)に代えて $\text{HMe}_2\text{SiCl}$  (20g)を使用した他は実施例1と同様に該

水素シルセスキオキサン樹脂溶液を処理することにより  
HSiO<sub>1.5</sub> に換算して収率92%に相当する白色粉末  
(HSiO<sub>1.5</sub>)<sub>0.92</sub>(HMe<sub>2</sub>SiO<sub>0.5</sub>)<sub>0.8</sub>を得\*

\*た。尚、この系における水とトリクロロシランのモル比  
は18:1である。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G072 AA28 GG03 HH07 JJ11 LL13  
LL15 MM01 MM02 PP17 RR05  
RR12 UU30  
4J035 BA11 BA12 CA01M CA02M  
CA02N CA021 CA14M CA142  
FB02

THIS PAGE BLANK (USPTO)